

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

01.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日      2003年10月  8日  
Date of Application:

REC'D 26 NOV 2004
WIPO
PCT

出願番号      特願2003-348970  
Application Number:  
[ST. 10/C] : [JP2003-348970]

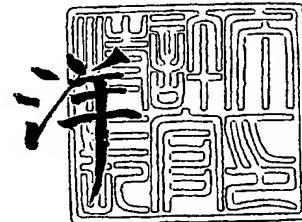
出願人      TDK株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** 99P06224  
**【提出日】** 平成15年10月 8日  
**【あて先】** 特許庁長官 殿  
**【国際特許分類】** G03H 1/00  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内  
 【氏名】 塚越 拓哉  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内  
 【氏名】 吉成 次郎  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内  
 【氏名】 三浦 栄明  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内  
 【氏名】 水島 哲郎  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 000003067  
 【氏名又は名称】 TDK 株式会社  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100076129  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 松山 圭佑  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100080458  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 高矢 諭  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100089015  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 牧野 剛博  
**【手数料の表示】**  
 【予納台帳番号】 006622  
 【納付金額】 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
 【物件名】 特許請求の範囲 1  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

第1の基板と、この第1の基板上に形成された無機ガラスとフォトポリマーを主成分とするハイブリッド材料層と、このハイブリッド材料層上に形成され、熱又は紫外線硬化されたフォトポリマー層と、このフォトポリマー層上に、該フォトポリマー層に接触して配置され、該フォトポリマー層に接着固定された第2の基板と、を有してなるホログラフィック記録媒体。

**【請求項2】**

請求項1において、前記フォトポリマー層の厚さが、前記ハイブリッド材料層と合わせた厚さが均一となるようにされていることを特徴とするホログラフィック記録媒体。

**【請求項3】**

請求項1又は2において、前記フォトポリマー層の厚さが、最も厚い部分で $5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $50\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とするホログラフィック記録媒体。

**【請求項4】**

請求項1、2又は3において、

前記ハイブリッド材料層とフォトポリマー層の残存ダイナミックレンジ、屈折率、感光度、吸収係数、単位露光量当たりの収縮率がほぼ等しくされていることを特徴とするホログラフィック記録媒体。

**【請求項5】**

第1の基板上に、無機ガラスネットワークにフォトポリマーを充填してなる液状のハイブリッド材料を塗布する工程と、

前記塗布されたハイブリッド材料を、ゲル化し、且つ、乾燥させて、ハイブリッド材料層とする工程と、

前記ハイブリッド材料層の表面に、熱又は光によって硬化する液状のフォトポリマーを塗布する工程と、

前記塗布されたフォトポリマーが硬化する前に、前記第1の基板と平行に、第2の基板を前記フォトポリマーに載せて、前記第1の基板との間に、前記ハイブリッド材料層及びフォトポリマーを挟み込む工程と、

前記挟み込んだ状態で、熱又は光により前記フォトポリマーを硬化させて、フォトポリマー層とする工程と、

を有してなるホログラフィック記録媒体の製造方法。

**【請求項6】**

請求項5において、前記フォトポリマーは、前記ハイブリッド材料よりも長波長側に感光帯域を持つか、又は熱硬化性を有し、前記フォトポリマーの硬化の工程では、感光度を残すように硬化させることを特徴とするホログラフィック記録媒体の製造方法。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】ホログラフィック記録媒体及びその製造方法**

**【技術分野】**

**【0001】**

この発明は、物体光と参照光とを照射して、干渉縞を記録するホログラフィック記録媒体及びその製造方法に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

ホログラフィック記録媒体の材料としては、特許文献1及び2に示されるような、無機ガラスのネットワークの膜にフォトポリマーを充填した光記録用組成物等が提案されている。又、前記フォトポリマーとしては、各種の材料が提案されている。

**【0003】**

前記特許文献1又は2では、ハイブリッド材料やフォトポリマーをそれぞれ一対のガラス基板により挟み込んでホログラフィック記録媒体を構成している。

**【0004】**

【特許文献1】特許第2953200号公報

【特許文献2】特許第3039165号公報

**【発明の開示】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0005】**

前記のようなホログラフィック記録媒体の場合、体積型ホログラフィック記録媒体としては、記録層が厚いほど良いが、上記のようなハイブリッド材料あるいはフォトポリマーを厚膜化することは技術的に困難であり、厚みむらによる散乱や残存ダイナミックレンジ(説明後述)の不均一性等をもたらすという問題点があった。

**【0006】**

又、上記材料を多層化して記録層を厚く構成することも考えられるが、この場合は製造工程が多くなり、製造コストが増大してしまうという問題点がある。

**【0007】**

この発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、多層化することなく、十分、且つ、均一な厚みの記録層を有するホログラフィック記録媒体及びその製造方法を提供することを目的とする。

**【課題を解決するための手段】**

**【0008】**

本発明者は、鋭意研究の結果、無機ガラスとフォトポリマーを主成分とするハイブリッド材料の層を、接着層としてのフォトポリマー層によって覆って記録層を構成することにより、多層化することなく厚膜化ができることが分かった。

**【0009】**

即ち、次の本発明により上記目的を達成することができる。

**【0010】**

(1) 第1の基板と、この第1の基板上に形成された無機ガラスとフォトポリマーを主成分とするハイブリッド材料層と、このハイブリッド材料層上に形成され、熱又は紫外線硬化されたフォトポリマー層と、このフォトポリマー層上に、該フォトポリマー層に接触して配置され、該フォトポリマー層に接着固定された第2の基板と、を有してなるホログラフィック記録媒体。

**【0011】**

(2) 前記フォトポリマー層の厚さが、前記ハイブリッド材料層と合わせた厚さが均一となるようにされていることを特徴とする(1)のホログラフィック記録媒体。

**【0012】**

(3) 前記フォトポリマー層の厚さが、最も厚い部分で $5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $50\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする(1)又は(2)のホログラフィック記録媒体。

## 【0013】

(4) 前記ハイブリッド材料層とフォトポリマー層の残存ダイナミックレンジ、屈折率、感光感度、吸収係数、単位露光量当たりの収縮率がほぼ等しくされていることを特徴とする(1)、(2)又は(3)のホログラフィック記録媒体。

## 【0014】

(5) 第1の基板上に、無機ガラスネットワークにフォトポリマーを充填してなる液状のハイブリッド材料を塗布する工程と、前記塗布されたハイブリッド材料を、ゲル化し、且つ、乾燥させて、ハイブリッド材料層とする工程と、前記ハイブリッド材料層の表面に、熱又は光によって硬化する液状のフォトポリマーを塗布する工程と、前記塗布されたフォトポリマーが硬化する前に、前記第1の基板と平行に、第2の基板を前記フォトポリマーに載せて、前記第1の基板との間に、前記ハイブリッド材料層及びフォトポリマーを挟み込む工程と、前記挟み込んだ状態で、熱又は光により前記フォトポリマーを硬化させて、フォトポリマー層とする工程と、を有してなるホログラフィック記録媒体の製造方法。

## 【0015】

(6) 前記フォトポリマーは、前記ハイブリッド材料よりも長波長側に感光帯域を持つか、又は熱硬化性を有し、前記フォトポリマーの硬化の工程では、感光感度を残すように硬化させることを特徴とする(5)のホログラフィック記録媒体の製造方法。

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明においては、ホログラフィック記録材料として優れた特性を有するハイブリッド材料の層の表面に、製造工程により生じた凹凸を補うようにしてフォトポリマー層を接着層として形成し、且つ、厚みむらや散乱、残存ダイナミックレンジの不均一性を伴うことなく厚膜化したホログラフィック記録材料を得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

第1の基板上に乾燥、形成されたハイブリッド材料層上に、ハイブリッド材料層と合わせた厚さが均一となるようにフォトポリマー層を形成して、このフォトポリマー層を接着層として第2の基板を接着してホログラフィック記録媒体を構成することにより上記を達成する。

## 【実施例1】

## 【0018】

以下図1を参照して本発明の実施例1について説明する。

## 【0019】

この実施例1に係るホログラフィック記録媒体10は、第1の基板12と、この第1の基板12上に形成、乾燥された無機ガラスとフォトポリマーを主成分とするハイブリッド材料層14と、このハイブリッド材料層14上に、該ハイブリッド材料層14と合わせた厚さが均一となるように形成され、熱又は紫外線硬化性を備えたフォトポリマー層16と、このフォトポリマー層16上に、該フォトポリマー層16に接触して配置され、該フォトポリマー層16の硬化の際に接着固定された第2の基板18とを有して構成されている。

## 【0020】

前記第1の基板12及び後述の第2の基板18は、ホログラフィック記録再生に用いるレーザ光の波長において光学的に平坦且つ透明な材料、例えばBK7や合成石英等の光学ガラス材料や、ポリカーボネイト、PMMA等のプラスチック透光性材料が用いられる。

## 【0021】

前記ハイブリッド材料層14を構成するハイブリッド材料は、例えば特許第2953200号あるいは特許第3039165号に開示されているような、無機物質(無機ガラス)で構成されたネットワークにフォトポリマーを充填したものである。

## 【0022】

前記無機物質は、二酸化珪素、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物及びアルミニウム酸

化物からなる群より選ばれた、少なくとも一種の酸化物を含むものである。

### 【0023】

又、フォトポリマーは、光重合型モノマーとバインダーポリマーの組合せがよい。ここでは、一般的に、フォトポリマーはハイブリッド材料と比較して、記録及び温度変化による収縮率が大きいために、フォトポリマー層16は薄いほど好ましい。従って、前記フォトポリマー層16の厚さは、乾燥後のハイブリッド材料層14の表面の凹凸を補うために最小限の厚さでよく、通常は、最も厚い部分（図1では左端又は右端）において5~8μmであるが、乾燥したハイブリッド材料層14の表面の粗さによっては、最大50μmの厚さとなる。

### 【0024】

又、前記フォトポリマー層16の材料としては、熱又は光によって硬化するプラスチック材料であるが、光硬化性樹脂の場合には、ホログラフィック記録再生に用いるレーザ光の波長よりも長波長側に感光帯域を有することが必要である。

### 【0025】

より好ましくは、ハイブリッド材料層14がほとんどあるいは全く感光しない波長帯の光によって硬化する材料を選択するとよい。更に好ましくは、熱又は光によって硬化した後、記録再生波長光に対する感光性を有しているとよい。

### 【0026】

例えば、Nd:YAGレーザーの二次高調波である532nmの緑色光でホログラフィック記録を行なう場合、フォトポリマー層16の材料としての、光重合性モノマーと光重合開始剤の組合せに赤色及び緑色にそれぞれ感光する増感色素を加えてもよい。

### 【0027】

光重合性モノマーには、例えばポリメチロールプロパン、ポリアクリレート等が用いられ、光重合開始剤としては、例えばヘキサアリールビスインダゾール誘導体等がある。

### 【0028】

更に、赤色光を吸収する増感色素としては、シアニン系色素等があり、緑色用増感色素にはアントラセン誘導体等がある。

### 【0029】

前記フォトポリマー層16に感光度を残す場合には、この感光度及び完全に硬化していないことにより、ハイブリッド材料層14とフォトポリマー層16の残存ダイナミックレンジ、屈折率、感光度、吸収係数、単位露光量当たりの収縮率をほぼ等しくすることができ、フォトポリマー層16もホログラフィック記録材料として振る舞い、2層を合わせてもあたかも単一の記録層のようになる。従って、ホログラフィック記録媒体10全面に亘ってダイナミックレンジ・感光度・記録層（ハイブリッド材料層14とフォトポリマー層16）の厚みが均一になり、又、記録層の厚み自体が厚くなることによって、ホログラフィック記録の際のダイナミックレンジが増大する。

### 【0030】

このようなホログラフィック記録媒体10では、図1に示されるように参照光Reと物体光Obとを照射したとき、その干渉縞Imが、ハイブリッド材料層14とフォトポリマー層16にわたって連続的に形成される。

### 【0031】

ここで、前記残存ダイナミックレンジについて説明する。

### 【0032】

体積位相ホログラムでは2光束による干渉パターンを屈折率分布として記録媒体に記録し、再生時には前記屈折率分布による回析現象を利用する。記録ビームの波長や入射角などを変化させながら、異なる干渉パターンを記録媒体内の同一位置に重畳して記録することも可能であり、ホログラフィックメモリーではこの多重化を利用して多数のページ型デジタルデータを同じ場所に記録している。

### 【0033】

「ある一定の回析効率を有するホログラムが何枚多重化できるか」を示す指標がダイナ

ミックレンジである。正確には、多重化したホログラム1枚1枚の回折効率の平方根を、全てのホログラムについて加え合わせたものである。ダイナミックレンジは多重化するホログラムの枚数（多密度）によって変化するが、多密度がある程度（数十枚）より多くなると単調増加しながら一定値に漸近する。現に、多密度が1の場合にダイナミックレンジが1を越えることはありえないが、多密度の高い状態においてダイナミックレンジが10を越える記録材料も存在する。

#### 【0034】

上記のダイナミックレンジは材料の屈折率変化に起因する物理量であり、材料側にたつて考えると、例えばフォトポリマーの硬化の度合いに対応する。フォトポリマーを完全に硬化させたときの屈折率変化（未硬化時からの変化量）を $\Delta n$ とすると、不完全に硬化させて $\Delta n_1$ の屈折率を与えた場合に、 $\Delta n_2 = \Delta n - \Delta n_1$ の屈折率変化する能力を残していることになる。この状態のフォトポリマーをホログラム記録に用いる場合、 $\Delta n_2$ の屈折率変調に相当するダイナミックレンジを有することになる。これを残存ダイナミックレンジと呼ぶ。

#### 【0035】

本発明では、記録媒体として用いる場合の記録特性を考えるとフォトポリマーを塗布した状態からの硬化の度合いを弱く（ $\Delta n_2$ を大きく）することが好ましいが、硬化の度合が弱すぎると接着層としての機能を果たさなくなってしまう。また、ハイブリッド層との特性マッチングも考慮した上でフォトポリマーの硬化度を設定することが好ましい。

#### 【0036】

次に、図2を参照して、且つ図3のフローチャートに沿って、前記ホログラフィック記録媒体10の製造方法について説明する。

#### 【0037】

まず、ステップ101（図3参照）において、図2（A）に示されるように、第1の基板12上に液状のホログラフィック記録材料であるハイブリッド材料13を塗布する。

#### 【0038】

次に、ステップ102に進み、前記塗布された液状のハイブリッド材料13を、12～72時間放置してゲル化及び乾燥させて水分と溶剤成分を揮発させ、ハイブリッド材料層14とする（図2（B）参照）。乾燥後のハイブリッド材料層14の表面には物理的な凹凸が生じ易い。これは、水分や溶剤が揮発する際に不均一な収縮や表面張力による流動が起きるためと考えられている。

#### 【0039】

本発明においては、前記乾燥後のハイブリッド材料層14の表面に、接着層としてフォトポリマー層16を形成して、ここに、図2（D）、（E）に示されるように、第2の基板18を貼り合せてホログラフィック記録媒体10を構成する。

#### 【0040】

詳細には、ステップ103において、図2（C）に示されるように、乾燥したハイブリッド材料層14の表面に少なくとも、該ハイブリッド材料層14表面の凹凸を埋めることができる厚さにフォトポリマー15を塗布する。

#### 【0041】

次に、ステップ104において、図2（D）に示されるように、第2の基板18を前記塗布されたフォトポリマー層15の上方から、例えばプレス装置により、第1の基板12と平行に適当な圧力をかけて固定あるいは単に載置する。このとき、硬化前のフォトポリマー15は粘性流体であるため、ハイブリッド材料層14に塗布された状態で、強い圧力や応力を加えることなく、該ハイブリッド材料層14表面の凹凸を埋めて、第2の基板18の表面形状をトレースすることができる。又、プレス機による圧力あるいは第2の基板18の重さは、第2の基板18を載せた状態でフォトポリマー層16の好ましい形状及び厚みが得られるように設定し、且つ第2の基板18を固定する。

#### 【0042】

この状態で、熱又は赤色光を照射してフォトポリマー15を硬化させてフォトポリマー

層16とする。この場合、フォトポリマー層16が完全に硬化するまで熱又は赤色光を照射してもよいが、更に好ましくはフォトポリマー層16が接着層として機能する適当な状態で硬化を止め、緑色光に対する感光度を残してもよい。図2(E)に示されるように、前記硬化過程の終了により、製品としてのホログラフィック記録媒体10が完成する。

#### 【0043】

なお、図2(E)に二点鎖線で示されるように、ホログラフィック記録の際の記録波長のレーザ光に対する光散乱・表面反射を低減するために、前記第1の基板12又は第2の基板18の外側表面に反射防止層19を設けてもよい。

#### 【0044】

この反射防止層19は、屈折率の異なる複数の誘電体薄膜を積層したものであり、ホログラフィック記録媒体の製造工程に先立って、第1又は第2の基板12、18の一方又は両方に設けておいてもよい。更にホログラフィック記録媒体10の製造後にスパッタリング等によって成膜してもよい。

#### 【0045】

上記のようにして製造されたホログラフィック記録媒体10は、優れた光学的特性（低光散乱、記録感度一様性）及び機械特性（厚み均一性、低ストレス、低収縮）を有する。

#### 【0046】

なお、フォトポリマー層16の熱又は赤色光照射による硬化の際に、該フォトポリマー層16が感光度を残さない場合でも、フォトポリマー層16の硬化によってハイブリッド材料層14内の残存応力の低減、ハイブリッド材料層14と第2の基板18の両者との界面における気泡の混入抑制等の改善を図ることができる。

#### 【0047】

更に、前記のように、ホログラフィック記録媒体の完成後に、フォトポリマー層16に感光度が残る場合には、この感光度及び完全に硬化していないことにより、ホログラフィック記録媒体全面に亘ってダイナミックレンジ・感光度・記録層（ハイブリッド材料層14とフォトポリマー層16）の厚みが均一になり、又、記録層の厚み自体が厚くなることによって、ホログラフィック記録の際のダイナミックレンジが増大するという利点があるが、この場合、ハイブリッド材料層14とフォトポリマー層16の界面における乱反射を抑制するため、両者の屈折率を等しくすること（インディックスマッチング）が望ましい。

#### 【0048】

なお、図2(B)に示されるように、表面に物理的な凹凸が生じたままのハイブリッド材料層14に記録再生を行なうと、表面の凹凸が記録再生ビームを散乱することによって許容限度以上のノイズ光が発生してしまう。又、ハイブリッド材料層14の膜厚も不均一なので、ホログラフィック記録再生において記録感度やダイナミックレンジが不均一となり、良好な記録再生特性が得られない。

#### 【0049】

更に、乾燥後のハイブリッド材料層14に第2の基板18を貼り合せてホログラフィック記録媒体とする方法もあり、この場合、ゲル状態のハイブリッド材料層14は弾性を持つため、第2の基板18を載せた状態で圧力をかけることによって該ハイブリッド材料層14を変形させて基板の平坦な形状を転写することができる。

#### 【0050】

しかしながら、凹凸のあるハイブリッド材料層の表面を圧力によって変形させるため、第2の基板との間に気泡が残ったり、圧力によるストレスでハイブリッド材料層にクラックが発生したりして、光散乱の原因となり、ハイブリッド材料層内部に圧縮応力が残存するため、ホログラフィック記録によってハイブリッド材料層を構成する無機ネットワークが構築されるに従ってクラックや材料の移動が起きてしまい、記録したデータの破壊という記録媒体としては致命的な欠陥を生じてしまう。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0051】

【図1】本発明の実施例に係るホログラフィック記録媒体を模式的に示す断面図

【図2】同ホログラフィック記録媒体の製造工程を模式的に示す拡大断面図

【図3】同製造工程を示すフローチャート

【符号の説明】

【0052】

10…ホログラフィック記録媒体

12…第1の基板

13…ハイブリッド材料

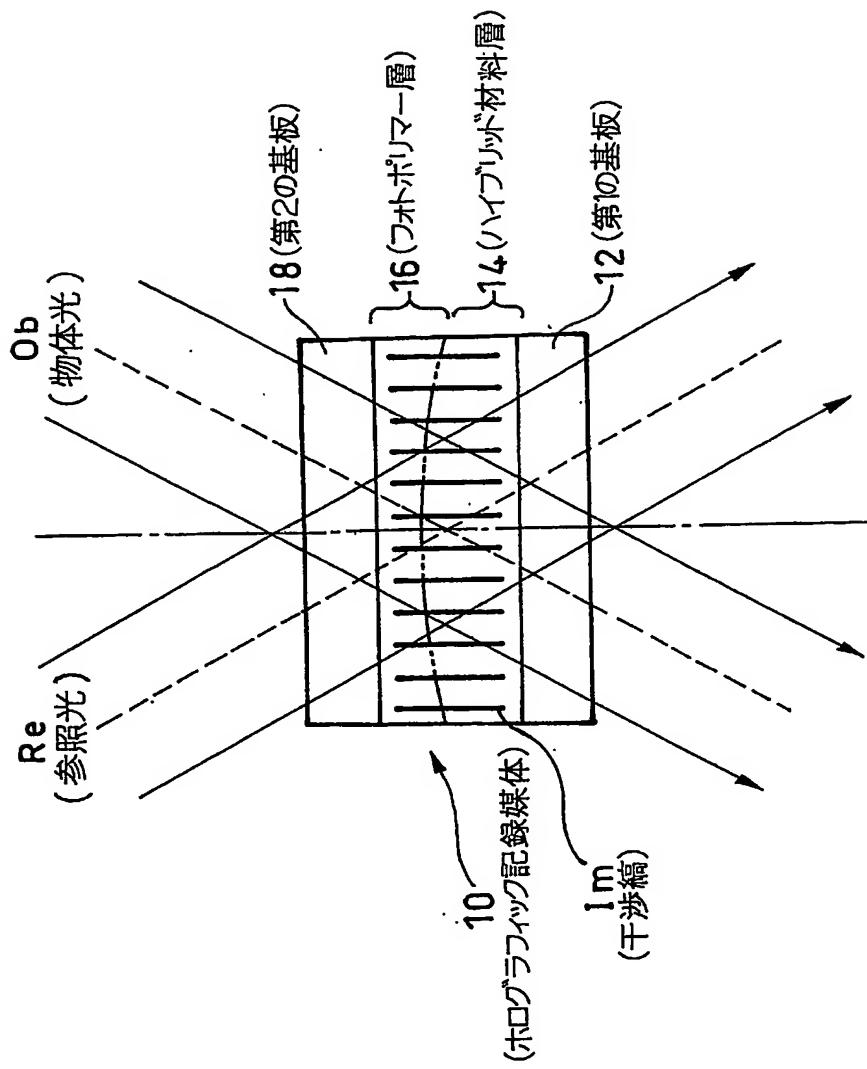
14…ハイブリッド材料層

15…フォトポリマー

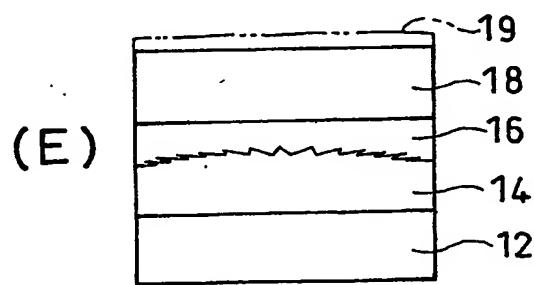
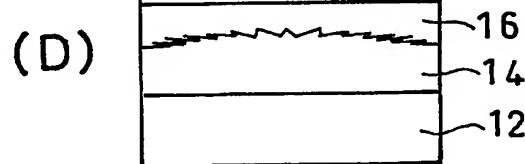
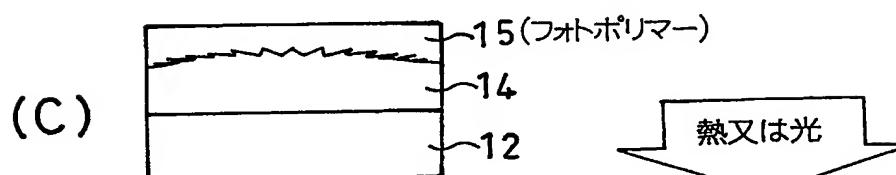
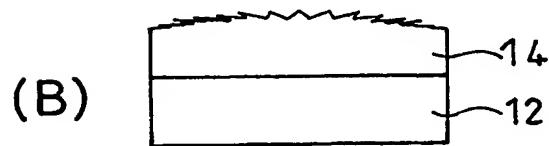
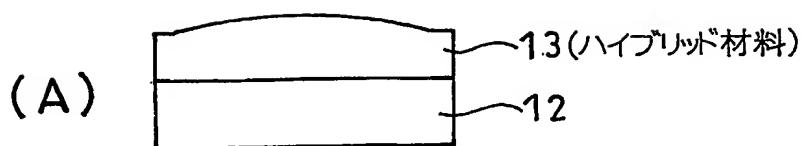
16…フォトポリマー層

18…第2の基板

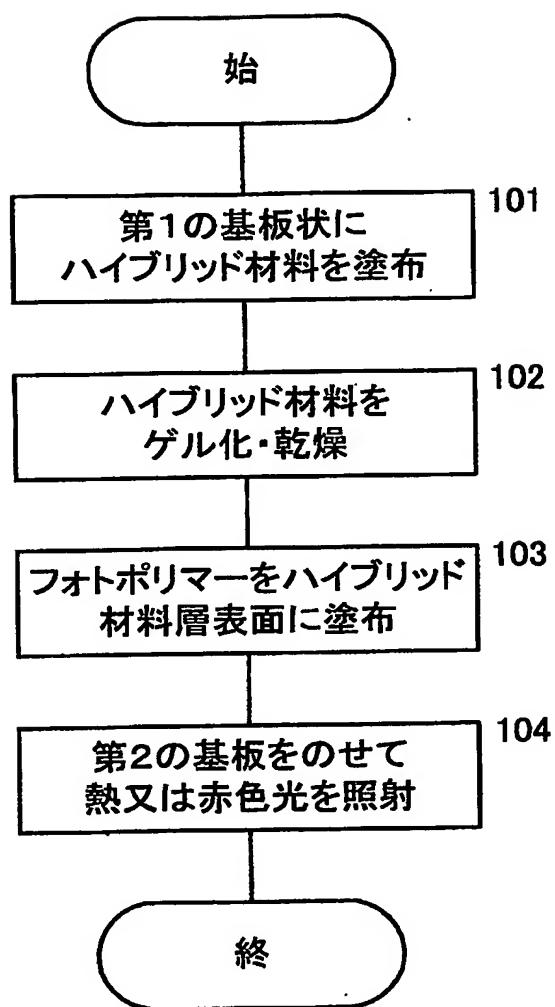
【書類名】 図面  
【図 1】



【図2】



【図3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】ホログラフィック記録層を、多層化することなく且つ厚みむらや散乱、ダイナミックレンジの不均一性を伴うことなく厚膜化したホログラフィック記録媒体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】ホログラフィック記録媒体10は、第1及び第2の基板12、18間にハイブリッド材料層14とフォトポリマー層16を挟み込んで構成されている。ハイブリッド材料層14は無機ガラスとフォトポリマーを主成分とし、乾燥したハイブリッド材料層14上に、このハイブリッド材料層14と合わせた厚さが均一となるように、熱又は紫外線硬化されたフォトポリマー層16を設け、このフォトポリマー層16を接着層として前記第2の基板18が接着固定されている。

【選択図】図1

特願 2003-348970

出願人履歴情報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

2003年 6月27日

名称変更

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

T D K 株式会社